

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-61229

(43)公開日 平成6年(1994)3月4日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
H 01 L 21/3205  
21/205

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

7514-4M

H 01 L 21/ 88

R

審査請求 未請求 請求項の数8(全13頁)

(21)出願番号 特願平5-133618

(22)出願日 平成5年(1993)6月3日

(31)優先権主張番号 特願平4-147656

(32)優先日 平4(1992)6月8日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(71)出願人 000219967

東京エレクトロン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目3番1号

(72)発明者 鈴木 寿哉

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72)発明者 大場 隆之

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(74)代理人 弁理士 岡本 啓三

最終頁に続く

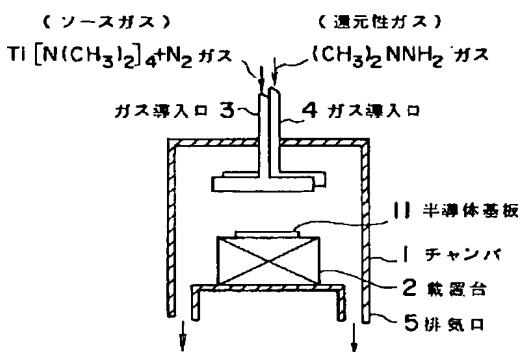
(54)【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57)【要約】

【目的】バリアメタル材料となる高融点金属窒化物の成長工程を有する半導体装置の製造方法に関し、配線のバリアメタルとなる高融点金属窒化物を低温で低抵抗に形成し、しかも、膜成長の際の反応生成物のチャンバ内の付着を防止するとともに、自然酸化膜の除去からコンタクトメタル、バリアメタルの成長までを減圧下で行うことを目的とする。

【構成】バリアメタルとなる高融点金属窒化物を成長する場合に、還元及び窒化ガスとしてアルキルアジド化合物、アルキルアミノ化合物、ヒドラジン又はヒドラジンアルキル化合物を含むガスを用いる。

本発明の第1、第4の実施例に係るTiN膜の形成に用いられるCVD装置の構成図



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】高融点金属を含むソースガスと、該ソースガスを還元及び窒化するアルキルアミノ化合物、ヒドラジン、ヒドラジンアルキル化合物、アルキルアジド化合物のうち少なくとも1つを還元ガス及び窒素源として使用し、高融点金属窒化物膜を化学気相成長法により形成する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】前記還元ガス及び窒素源は、アンモニアを含むことを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項3】前記高融点金属窒化物膜中の高融点金属の含有量は60%以上であることを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項4】高融点金属が60%以上含まれる高融点金属窒化物膜を、化学気相成長法によりシリコン層の上面に成長する工程と、

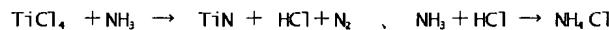
前記高融点金属窒化物膜を450°C以上の温度に置くことにより、前記高融点金属窒化物膜と前記シリコン層の間に高融点金属シリサイド層を形成する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項5】シリコン層の上に、ヒドラジンガス、ヒドラジンアルキル化合物ガスのいずれかと、高融点金属を含むソースガスと、ポリシランガスとの混合ガスを導入することにより、高融点金属シリサイド層を形成する工程と、

前記高融点金属シリサイド層の上に、少なくとも、ヒドラジン、ヒドラジンアルキル化合物のうちのいずれかのガスと高融点金属を含むソースガスとを含む混合ガスを導入し、高融点金属窒化物層を形成する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項6】前記高融点金属窒化物層又は前記高融点金属シリサイド層を形成する前に、減圧雰囲気中に置かれた前記シリコン層の表面に、ヒドラジンガス、ヒドラジンアルキル化合物ガスの少なくとも1つを還元剤として導入し、熱化学反応により、前記シリコン層の表面の自然酸化膜を除去することを特徴とする請求項4又は5記載の半導体装置の製造方法。

【請求項7】前記自然酸化膜を除去する工程から前記高融点金属窒化物層を形成する工程までの間は、前記シリコン層は、真空を破らずに減圧雰囲気内に置かれることを特徴とする請求項6記載の半導体装置の製造方法。\*



$\text{TiCl}_4 + \text{NH}_3$  や  $\text{NH}_4\text{Cl}$  は常温下で固体であるので、これらがチャンバの内壁に付着するとパーティクルの原因になる。これを昇華させるためには、CVD装置のチャンバ内壁を120°C以上に加熱しなければならない。しかし、チャンバを加熱する機構を設けると、CVD装置が大型化して電気使用量が増加する。

【0005】これに対して、反応ガスとして  $\text{TiCl}_4$  と  $\text{N}_2$  50

\* 【請求項8】前記ソースガスは、高融点金属のハロゲン化物、アルキルアミノ化合物、アルコキシド化物、シクロペントジエニル化物のいずれかを有するガスであることを特徴とする請求項1又は5記載の半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体装置の製造方法に関し、より詳しくは、半導体層と配線の間に介在されるバリアメタルの材料となる高融点金属窒化物の成長工程を有する半導体装置の製造方法に関する。近年、半導体装置は、更なる高密度化が要望されており、半導体基板においては拡散層が薄層化され、配線が多層化されている。従って、拡散層への電極金属の侵入を防止したり、電極の密着性を良くしたり、電極のヒロックを防止するため、電極の下地層、あるいは電極の表面層として高融点金属窒化物よりなるバリアメタルが用いられている。

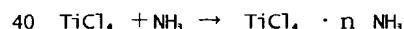
## 【0002】

【従来の技術】配線層の下地となるバリアメタルを形成する場合には、高融点金属のハロゲン化物ガスとアンモニアガスを用いる熱CVD (thermal chemical vapor deposition)法が広く検討されている。例えば、 $\text{TiCl}_4$  と  $\text{NH}_3$  を反応ガスに用いて熱CVD法によりバリアメタルとなるTiNを形成する場合に、良好なステップカバレッジが得られる成長温度は650°C以上である。

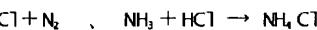
【0003】この場合、バリアメタル中には塩素が残留在高抵抗化の原因となるので、塩素を抜くためには600°Cよりも高い成長温度を必要とする。その詳細は、例えば次の3つの文献に記載されている。

①M. J. Buiting, A. F. Otterloo, and A. H. Monteire, J. Electrochem. Soc., VOL.138, No.2, Feb. 1991  
 ②I. J. Raaijmakers and A. Sherman, Proc. V.M.I. C., Santa Clara, June 1990. ③E. O. Travis, W. M. Paulson, F. Pintchovski, B. Boeck, L. C. Parillo, M. L. Kottke, K. Y. Yu, M. J. Rice, J. B. Price, and E. C. Eichman, IEEE IEDM Tech. Dig., 47(1990)  
 $\text{TiCl}_4$  と  $\text{NH}_3$  は、常温下でも次のような反応が生じる。

## 【0004】



また、TiNが成長できる高温領域でも次の反応がおこり、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  が反応室の冷えた場所に析出する。



を用い、ECR (Electron Cyclotron Resonance) - CVD法によりTiNを成長する方法もあるが、成長温度が非常に高くなり、また、μ波、ECRを発生させる設備は複雑で大型化し、コスト高になる。その成長方法は、次の文献において報告されている。

④T. Akahori and A. Tanihara, Extended Abstracts Solid State Devices and Materials, 180 (1991)

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、以上のような高い温度でTiN バリアメタルを成長すると、アルミニウム配線後の多層配線構造では、アルミニウムがメルトしたり、アルミニウム配線のヒロックの原因になるといった問題がある。これに対して、有機チタンソースを用いて熱CVD法又は光CVD法により450°C以下の成長温度でTiN を成長することも可能であるが、これによって得られるTiN は、ステップカバレッジが劣り、高抵抗膜である。このことは、次の文献などにおいて記載されている。

【0007】⑤I. J. Raaijmakers, R. N. Vrtis, G. S. Sandhu, J. Yang, E.K. Broadbent, D. A. Toberts, and A. Lagendijk, June 9-10, 1992 VMIC Conf. 、⑥Kazuya ISHIHARA et al., JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS VOL.29, No.10, Oct. 1990. ⑦KOICHI IKEDA et al., 1990 Symposium on VLSI Technology 一方、高融点金属窒化物よりなるバリアメタルを半導体基板の上に直に形成すると、それらは良好にコンタクトしないことが知られており、それらの間にコンタクトメタルを介在させる必要がある。このことは、次の文献において記載されている。

【0008】⑧C. Y. TING AND M. WITMER, Thin Solid Films, 96 (1982) 327-345, ELECTRONICS AND OPTICS そのコンタクトメタル形成時には自然酸化膜を成長させることなく除去しなければならない。しかし、現状では、自然酸化膜をフッ酸と純水の混合液により除去した後に、スパッタ装置を使用してコンタクトメタルを形成し、ついで、CVD装置を用いてバリアメタルを形成するというように、異なる処理毎に半導体ウェハを空気中に出して移動している。

【0009】しかし、それら一連のプロセスを、減圧状態を解除せずに行う技術は存在していないので、コンタクトメタル形成の際に自然酸化膜が完全に除去されずに、接触不良が起こり易くなっている。本発明はこのような問題に鑑みてなされたものであり、配線のバリアメタルとなる高融点金属窒化物を低温で低抵抗に形成し、しかも、膜成長の際の反応生成物のチャンバ内の付着を防止するとともに、自然酸化膜の除去からコンタクトメタル、バリアメタルの成長までを減圧下で行うことができる半導体装置の製造方法の提供を目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】上記した課題は、高融点金属を含むソースガスと、該ソースガスを還元及び窒化するアルキルアミノ化合物、ヒドラジン、ヒドラジンアルキル化合物、アルキルアジド化合物のうち少なくとも1つを還元ガス及び窒素源として使用し、高融点金属窒化物膜を化学気相成長法により形成する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法により達成する。

## 【0011】または、前記還元ガス及び窒素源は、アン

モニアを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法により達成する。または、前記高融点金属窒化物膜中の高融点金属の含有量は60%以上であることを特徴とする半導体装置の製造方法により達成する。または、高融点金属が60%以上含まれる高融点金属窒化物膜を、化学気相成長法によりシリコン層の上面に成長する工程と、前記高融点金属窒化物膜を450°C以上の温度に置くことにより、前記高融点金属窒化物膜と前記シリコン層の間に高融点金属シリサイド層を形成する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法により達成する。

【0012】または、シリコン層の上に、ヒドラジンガス、ヒドラジンアルキル化合物ガスのいずれかと、高融点金属を含むソースガスと、ポリシランガスとの混合ガスを導入することにより、高融点金属シリサイド層を形成する工程と、前記高融点金属シリサイド層の上に、少なくとも、ヒドラジン、ヒドラジンアルキル化合物のうちのいずれかのガスと高融点金属を含むソースガスとを含む混合ガスを導入し、高融点金属窒化物層を形成する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法により達成する。

【0013】または、前記高融点金属窒化物膜又は前記高融点金属シリサイド層を形成する前に、減圧雰囲気中に置かれた前記シリコン層の表面に、ヒドラジンガス、ヒドラジンアルキル化合物ガスの少なくとも1つを還元剤として導入し、熱化学反応により、前記シリコン層の表面の自然酸化膜を除去する工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法により達成する。

【0014】または、前記自然酸化膜を除去する工程から前記高融点金属窒化物層を形成する工程までの間は、前記シリコン層は、真空を破らずに減圧雰囲気内に置かれることを特徴とする半導体装置の製造方法により達成する。または、前記ソースガスは、高融点金属のハロゲン化物、アルキルアミノ化物、アルコキシド化物、シクロペンタジエニル化物のいずれかを有するガスであることを特徴とする半導体装置の製造方法により達成する。

【0015】

【作用】本発明によれば、シリコン層に接する配線電極を構成する場合に、高融点金属バリアメタルの下に高融点金属シリサイド膜を設けるようにしている。高融点金属シリサイド膜をシリコン層と配線層の間に介在させると、バリアメタルとのコンタクトが良くなる。

【0016】また、本発明によれば、バリアメタルとなるTiN のような高融点金属窒化物を成長する場合に、還元ガス及び窒化源としてNH<sub>3</sub> ではなく、アルキルアミノ化物、アルキルアジド化合物、ヒドラジン、ヒドラジンアルキル化合物のいずれかを含むガスを使用している。これによれば、アルミニウムの下層配線にメルトやヒロックを生じさせないような低い温度で、高融点金属窒化物よりなるバリアメタルが成長される。また、高融点金

属窒化物を生成する際に、常温で固体となるような生成物が反応によって生じることはなく、チャンバ内壁にパーティクルの原因となる生成物の堆積が抑制される。しかも、還元ガス及び窒化源としてNH<sub>3</sub>のみを用いる場合に比べて高融点金属窒化物膜中の塩素含有量が少なくなり、その上に形成される配線電極用のアルミニウム膜の腐食が抑制され、TiCl<sub>4</sub>をTiソースとして用いる場合でもカバレッジが良く、比抵抗も小さくなる。

【0017】また、別の本発明によれば、減圧雰囲気中で、シリコン層の表面にヒドラジン又はヒドラジンアルキル化合物のガスを供給して自然酸化膜を除去するようにし、その後に、真空状態を破らずに、コンタクトメタルとなる高融点金属シリサイド膜と、バリアメタルとなる高融点金属窒化物膜を成長するようにしている。これによれば、自然酸化膜の再成長が防止される。しかも、高融点金属シリサイド膜、高融点金属窒化物膜を形成する際に還元ガスとして使用できるヒドラジン又はヒドラジンアルキル化合物を用いて自然酸化膜を除去すれば、連続してCVD膜を成長でき、スループットが向上する。

【0018】さらに、コンタクトメタルとしてシリコン層の表面に高融点金属シリサイドを形成する場合に、シリコン層の上に形成される高融点金属窒化物膜の中の高融点金属の含有量を60%以上にし、その後の熱処理により、高融点金属窒化物膜とシリコン層との間に高融点金属シリサイドを成長するようにしている。したがって、高融点金属シリサイドを成長する際にポリサイドの導入が不要となり、スループットが向上する。

【0019】なお、上記した高融点金属窒化物は、絶縁膜に形成されたホールを埋め込む場合にも同様にして適用される。

#### 【0020】

【実施例】そこで、以下に本発明の実施例を図面に基づいて説明する。

##### (a) 本発明の第1実施例の説明

図1は、本発明の第1実施例に係るバリアメタルの成長に用いる熱化学気相成長(熱CVD)装置を示す概要構成図である。

【0021】この熱CVD装置は、膜を成長するためのチャンバ1と、ヒータが内蔵された半導体基板載置用の載置台2と、チャンバ1内にソースガスを導入するための第1のガス導入口3と、チャンバ1内に還元ガスを導入するための第2のガス導入口4と、図示しない排気機構に接続されてチャンバ1内のガスを排気する排気口5とを有している。

【0022】次に、上記した熱CVD装置を使用し、バリアメタルとしてTiNを半導体基板の上に形成する工程を図2(A)～図2(D)、図3(A)～図3(C)を参照しながら説明する。バリアメタルの成長の説明に先立って、バリアメタル形成前の半導体基板とその上の積層構造を説

明する。

【0023】図2(A)は、MOSFETを覆う層間絶縁膜にコンタクトホールが形成された状態を示す断面図である。p型のシリコンよりなる半導体基板11の上面には、SiO<sub>2</sub>よりなるフィールド酸化膜12が選択的熱酸化により6000Åの厚さに形成されている。そのフィールド酸化膜12に囲まれた領域にはMOSFETが形成されている。そのMOSFETは、半導体基板11の表面に熱酸化により形成された膜厚約100ÅのSiO<sub>2</sub>よりなるゲート絶縁膜13と、その上にCVD法により成長された膜厚約2000Åのポリシリコン膜からなるゲート電極14と、ゲート電極14の両側の半導体基板11にイオン注入法により形成されたn<sup>+</sup>型のS/D領域層15a、15bとを有している。

【0024】そのS/D領域層15a、15bは、例えば、半導体基板11に砒素(As)をドーズ量4×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>、加速エネルギー30KeVで注入し、その領域を850°Cで活性化したものである。また、ゲート電極14、S/D領域層15a、15b、フィールド酸化膜12は、シリコン酸化膜からなる膜厚5000Åの層間絶縁膜16に覆われ、S/D領域層15a、15bの上にはコンタクトホール17a、17bが形成されている。

【0025】このようなMOSFETが形成された半導体基板11をCVD装置の載置台2に載置するとともに、載置台2の内部のヒータにより半導体基板11を温度600°C以下、好ましくは300°C～500°Cの温度になるように加熱し、その状態を保持する。また、排気口5を通してチャンバ1内のガスを排気し、その内部を減圧する。

【0026】そして、Tiのアルキルアミノ化物であるTi(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>液中にキャリアガスとしてN<sub>2</sub>ガスを流量10sccmでバーリングして通過させ、これによって得られたTi(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>とN<sub>2</sub>の混合ガスをソースガスとして第1のガス導入口3からチャンバ1内に導入する。このとき、ソースガスの分圧は約40mTorrとなり、そのうち約10mTorrがTi(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>の分圧である。

【0027】また、還元剤及び窒化源としてジメチルヒドラジン((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>)ガスを流量10～100sccmで第2のガス導入口4からチャンバ1内に導入する。(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>は、常温(25°C)で約150Torr位の蒸気圧をもつので、MFC(Mass FlowController)を用いて直接供給する。このようなガス導入時には、ガス排気量を調整してチャンバ1の内部圧力を数十mTorr～1Torrに保持する。

【0028】なお、H<sub>2</sub>等のキャリアガスを流量10～100sccm程度導入してもよく、これによれば還元を補助する役目も果たすが、無くてはならないものではない。このような条件によれば、チャンバ1内では、加熱温度により(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>が活性化されてTi(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>と反応し、TiNとCH<sub>4</sub>(気体)とH<sub>2</sub>(気体)が生じる。これによ

り、反応生成物としてのTiNが、S/D領域層15a, 15bの上面とコンタクトホール17a, 17bの内周面と層間絶縁膜16の上面に沿って堆積し、残りのCH<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>は常温で気体となって排気口25から排気される。

【0029】この状態で所定時間保持し、図2(B)に示すように、半導体基板11の上に、高融点金属の窒化物であるTiN膜18を約400Å程度の厚さに形成する。次いで、図2(C)に示すように、TiN膜18の上に、スピッタ等のPVD法によりAl膜19を約5000Åの厚さに堆積する。続いて、TiN膜18とAl膜19の2層膜を、同一のマスクを使用してバーニングし、S/D領域層15a, 15bから引き出されるS/D電極20a, 20bを形成する。

【0030】続いて、図2(D)に示すように、PSG等の層間絶縁膜21を形成した後、S/D電極20a, 20bの上にピアホール21a, 21bを形成する。次に、図3(A), (B)に示すように、既述したTiN膜18、Al膜19と同様な形成方法により、膜厚約400ÅのTiN膜22と膜厚約5000ÅのAl膜23の二層膜を形成する。

【0031】続いて、図3(C)に示すように、リソグラフィー技術によりTiN膜22とAl膜23をバーニングし、S/D電極20a, 20bに接続されるAl配線層24a, 24bを形成する。この後に、特に図示していないが、配線パッド、保護絶縁膜等を形成して、半導体装置を完成させる。以上のように、本発明の第1の実施例においては、高融点金属元素を含むソースガスとして、Tiのアルキルアミノ化物であるTi(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>を用い、該ソースガス用の還元及び窒化ガスとしてアルキルアミノ化合物である(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>ガスを含むものを用いて、CVD法により基体上にTiN膜18を形成している。

【0032】このとき、反応生成物としてTiNのはかには、常温でガス状になっているアルキル化合物、窒素及び水素ガスを生成するだけであり、TiCl<sub>4</sub>とNH<sub>3</sub>のガスを用いる従来技術のように、常温で固体となるNH<sub>4</sub>Clのようなものは生成されない。CH<sub>4</sub>ガスやH<sub>2</sub>ガスは、チャンバ1の排気口5から排気されるので、チャンバ1内壁には不要な反応生成物は堆積せず、反応生成物を昇華するためのヒータ等をCVD装置に付加する必要がない。

【0033】しかも、上述したようなソースガスと還元性ガスを用いることにより、熱的にも300°C程度でも活性化が可能であり、膜形成温度を従来の600°C以上から大幅に下げることができる。これにより、TiN膜22とその上下に形成されるAl膜19, 23との間に生じる熱歪が抑制され、S/D電極20a, 20bやAl配線24a, 24bのメルトやヒロックが発生し難くなる。

【0034】なお、上記した説明では、ソースガスとして、Tiのアルキルアミノ化物であるTi(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>を使用しているが、Ti(N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>であってもよい。その他のTiを含むソースガスとしては、Ti(i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, Ti(t-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>等のアルコキシド化物或いはTiCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>2</sub>, Cp<sub>2</sub>Ti等のハロゲン化物を含むガス、又はCp<sub>2</sub>Ti(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cp<sub>2</sub>Ti等のシクロペントジエニル化物を含むガスを用いてもよい。

【0035】但し、シクロペントジエニル化物であるCp<sub>2</sub>Ti(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cp<sub>2</sub>Ti等は、通常、常温で固体であるので、温度約200°Cで昇華し、ガス化して用いる。なお、これらの化学式のうち、iはイソ、tはターシャルを示している。また、Cp<sub>2</sub>はシクロペントジエニル基を表し、C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>を略したものである。更に、還元ガスとしては、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HNNH<sub>2</sub>の他に、CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N, CH<sub>3</sub>NHNH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NNH<sub>2</sub>等のアルキルアミノ化合物であってもよい。その他に、ヒドラジンN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>を含むガス或いはヒドラジンのアルキル化合物を含むガスを用いてもよい。ヒドラジンアルキル化合物は、上記したような(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HNNH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>等がある。さらに、アルキルアジト化合物でも可能であり、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sub>2</sub>や(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N<sub>2</sub>等であってもよい。なお、これらの還元ガスは窒化源としても作用する。

【0036】この実施例では、バリアメタルとしてTiNを用いているが、その他の高融点金属窒化物として、タンゲステン(W)やモリブデン(Mo)の窒化物を用いてもよい。この場合のソースガスは、それらの高融点金属のアルキルアミノ化物、アルコキシド化合物、ハロゲン化物、シクロペントジエニル化物である。次に、ソースガスとしてTiCl<sub>4</sub>を用い、還元及び窒化ガスとしてメチルヒドラジン((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HNNH<sub>2</sub>、以下、MHという)を用いた場合の成膜速度、比抵抗、塩素濃度及びステップカバレッジについて説明する。なお、試験的にチャンバ内の圧力は100mTorrとし、400~700°Cの温度範囲でTiNを成長した。図4に、還元剤としてMHを使用した場合と、NH<sub>3</sub>を使用した場合の成長速度を示す。

【0037】MH還元によるTiNの成長速度は、NH<sub>3</sub>還元に比べて一桁高く、MH流量10sccmで成長温度400°Cの場合に、800Å/minの成長速度が得られた。このことから、MH還元の反応性はNH<sub>3</sub>還元に比べて極めて高いことがわかる。また、MH還元により成長されたTiNの結晶構造をX線回折で調べたところ、典型的なNaCl型のTiN結晶が成長し(200)面に優先配向し、また、その結晶のグレインサイズは200~260Åとなることがわかった。また、SiO<sub>2</sub>膜の上でもTiNが成長し、(200)面に優先配向した。なお、PVD法によるTi膜の上に形成する場合には、(111)面に優先配向する。

【0038】図5に、比抵抗と成長温度の関係を示す。比抵抗は、成長温度の増加にともなって低くなり、MH還元により成長されたTiNは、500°Cで90μΩ·cmになった。NH<sub>3</sub>還元により同等の比抵抗を得るためには700°C以上の高い温度が必要となる。図6は、TiN膜中の塩素濃度と成長温度の関係を示すもので、NH<sub>3</sub>還元

により成長されたTiN 中の塩素濃度は成長温度500°Cで3.3 atomic%であるのに対して、MH還元により成長されたTiN では、同じ成長温度で0.18 atomic%となった。

【0039】これによりMHガスはTiCl<sub>4</sub>を充分に還元し、残留塩素濃度を減らすことができることがわかる。塩素濃度は成長温度の上層とともに低くなり、図5の結果を考え合わせると、比抵抗は残留塩素濃度の減少とともに低下すると考えられる。塩素濃度が低くなるとその上に形成されるアルミニウムの腐食が少なくなる。その腐食は、水洗後に観察される。そこで、MH還元によりTiN を形成し、その上にアルミニウム膜を積層し、水洗後に顕微鏡観察をしたところ、アルミニウム表面の腐食は全く観察されなかった。これに対して、NH<sub>3</sub>還元によれば、腐食をなくすためには成長温度を550°C以上にし、塩素含有量を少なくする必要がある。

【0040】なお、NH<sub>3</sub>によりソースガスを還元してTiN を形成した場合のアルミニウムの腐食は、層間絶縁膜とアルミニウム膜の界面で発生している。これは、水洗の際にその界面に滲み込んだ水に、TiN 膜中の塩素が拡散するために生じるからと考えられる。ステップカバレッジに関しては、MH還元により生成されたTiN を1700 Åの厚さに成長したところ、0.2 μmφ、アスペクト比約2.6のコンタクトホールが完全に埋め込まれ、カバレッジも良好であることがわかった。また、リーク電流は、従来と変わらない大きさであることも確認している。

【0041】なお、上記した高融点金属窒化物は、絶縁膜に形成されたホールを埋め込む場合にも同様にして適用される。

#### (b) 本発明の第2実施例の説明

図7は、本発明の第2の実施例に係る高融点金属窒化物形成用のCVD装置の構成図である。

【0042】図7において、図1と異なるところは、還元性ガスを活性化する手段として平行平板電極に高周波電圧を印加する手段を有していることである。CVD装置の反応室31内には、半導体基板を載置する載置台32と、反応室31内にソースガスを導入するガス導入口33と、不図示の排気装置に接続された排気口35を有している。

【0043】また、反応室31の上にはプラズマ室36が接続され、それらの空間は、反応室31にプラズマが侵入しないようにするメッシュ状のイオントラップ部37により仕切られている。さらに、プラズマ室36の内部には、還元性ガスを導入するためのガス導入口34が設けられ、また、その外部の周囲には、一対の電極38a、38bが配置され、電極間に電界を印加することによりプラズマ室36内の還元性ガスを活性化するよう構成されている。一方の電極38bには、13.46MHzの周波数の高周波電圧を供給する高周波電源39が接

続され、また他方の電極38aは接地されている。

【0044】そして、2つの電極38a、38bの間に高周波電圧を印加することにより、プラズマ室36内部に導入された還元性ガスを活性化する。この場合、還元性ガスをプラズマにより活性化しているので、載置台31に内蔵されたヒータによる基板加熱温度は500°C以下でも充分に成長する。このようなCVD装置においても、本発明の第1の実施例と同様に、高融点金属元素を含むソースガスとして、高融点金属のアルキルアミノ化物、アルコキシ化物、ハロゲン化物又はシクロペンタジエニル化物を含むガスを用いるとともに、そのソースガスを還元する還元剤として、アルキルアミノ化合物やアルキルアジド化合物を含むガスや、ヒドラジン或いはそのアルキル化合物を含むガスを用いる。

【0045】このようなソースガスと還元ガスの反応により、高融点金属の窒化物、例えばTiN と、常温でガス状になるアルキル化合物、N<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>が生成される。それらのガスは、反応室31の排気口35から排気され、反応室31の内壁には残留しない。そのTiN は、第1実施例と同じように半導体基板上に形成され、配線のバリアメタルに用いられる。

【0046】また、本実施例では、上記したソースガスと還元ガスを用い、しかも、高周波電圧の電界により還元性ガスを活性化しているので、TiN を得るための基板加熱温度は300°C~500°Cの範囲で充分であり、その電極の下に配線層がある場合には、その下部配線層に与える熱的な影響をさらに低減し、アルミニウム配線のメルトやヒロックの発生も抑制される。

【0047】さらに、ソースガスの還元剤としてNH<sub>3</sub>を用いる場合と、本実施例の還元剤を使用する場合とを比べると、本実施例の方が、成膜速度は大きく、比抵抗は小さく、塩素濃度は低く、しかもステップカバレッジは良好である。

#### (c) 本発明の第3実施例の説明

図8は本発明の第3の実施例のTiN 膜を形成するためのCVD装置の構成図である。

【0048】図8において、図1と異なるところは、還元ガスを活性化する手段として紫外線を照射する水銀ランプを用いていることである。そのCVD装置のチャンバ41内には、膜が成長される半導体基板を載置するヒータ内蔵の載置台42と、チャンバ41内にソースガスを導入するガス導入口43と、チャンバ41内に還元性ガスを導入するガス導入口44と、不図示の排気装置に接続されてチャンバ41内のガスを排気する排気口45と、還元性ガスを活性化するためにチャンバ41内に紫外線照射するための水銀ランプ46と、チャンバ41の壁の一部に形成されて水銀ランプ45からの紫外線を透過する透過窓47とを有している。

【0049】このCVD装置においては、水銀ランプ45の点灯により発生する高エネルギーの紫外線によって、

チャンバ4 1内の還元性ガスとソースガスを活性化する。この紫外線照射により、基板加熱温度は500°C以下で充分となる。また、チャンバ4 1内に導入する高融点金属元素を含むソースガスとして、第1実施例と同様に、高融点金属のアルキルアミノ化物、アルコキシド化合物、ハロゲン化物又はシクロペニタジエニル化物等を含むガスを用いるとともに、そのソースガスの還元ガスとして、第1実施例と同じく、アルキルアジド化合物、アルキルアミノ化合物を含むガス、ヒドラジン或いはそのアルキル化合物等を含むガスを使用して、これにより半導体基板の上にバリアメタルとなる高融点金属の窒化物膜を形成する。この還元ガスは、窒化ガスとしても作用する。

【0050】この場合、反応生成物として高融点金属の窒化物の他には、常温でガス状になっているアルキル化合物、N<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>を生成するだけであって、それらはチャンバ4 1の内壁には残留しない。また、上記した反応ガスと還元ガスを用い、しかも、高エネルギーの紫外線によりソースガスと還元性ガスを活性化しているので、TiNよりなるバリアメタルを形成するための基板加熱温度は300°C～500°Cの範囲で充分であり、そのバリアメタルの下に配線層がある場合には、その下側配線層に与える熱的な影響をさらに低減し、アルミニウム配線のヒロックの発生も抑制される。

【0051】なお、成膜速度、比抵抗、塩素濃度、カバレッジに関しては、第1実施例と同様な結果が得られ、半導体装置の配線用バリアメタル材料として最適である。

#### (d) 本発明の第4実施例の説明

図9は、本発明の第4実施例の半導体装置の製造工程を示す断面図である。この実施例では、第1実施例で使用した図1に示すCVD装置を用いるので、CVD装置の説明は省略する。

【0052】バリアメタルとしてTiNを形成する前の半導体基板の断面の一部は、図9(A)に示すような状態である。p型シリコンよりなる半導体基板1 1の上面の素子形成領域を囲む部分には、選択酸化法によりフィールド酸化膜1 2が形成され、また、その素子形成領域にはMOSFETのゲート絶縁膜1 3、ゲート電極1 4及びS/D領域層1 5 a, 1 5 bが形成され、さらに、それらを覆う層間絶縁膜1 6にはS/D領域層1 5 a, 1 5 bを露出するためのコンタクトホール1 7 a, 1 7 bが形成されている。

【0053】また、コンタクトホール1 7 a, 1 7 bから露出したS/D領域層1 5 a, 1 5 bの表面には、自然酸化膜(SiO<sub>2</sub>)5 0が成長している。このような状態で、図1に示すようなCVD装置のチャンバ1内に半導体基板1 1を入れ、その半導体基板1 1を載置台2の上に載せる。この後に、コンタクトメタル形成のための前処理工程に入る。

【0054】まず、チャンバ1内を1×10<sup>-4</sup>Torr以下に減圧した後に、載置台2に内蔵されたヒータにより半導体基板1 1を加熱し、常温状態の基板温度を400～700°Cまで上昇させる。ついで、ガス導入口4を通してヒドラジン(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)ガスを100sccmの流量でチャンバ1内に導入し、半導体基板1 1の上面をN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>に曝すと、コンタクトホール1 7 a, 1 7 bから露出したS/D領域層1 5 a, 1 5 bの表面に形成された厚さ約10Åの自然酸化膜(SiO<sub>2</sub>)5 0は、図9(B)に示すように除去される。

【0055】なお、基板温度を400°Cとし、N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の代わりにヒドラジンアルキル化合物、例えばメチルヒドラジン(MH)を流量100sccmで60秒間流しても、自然酸化膜5 0は基板上から除去できる。このように自然酸化膜5 0が除去されるのは、N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>から解離した活性な水素ラジカルがSiO<sub>2</sub>を還元するためであると考えられる。

【0056】次に、コンタクトメタルとしてTiSiを成長する工程に入る。半導体基板1 1の温度を400°C～700°Cに加熱するとともに、TiCl<sub>4</sub>ガスを10sccm、MHガスを5sccm、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ガスを200sccmの流量でチャンバ1内に導入するとともに、チャンバ1内の圧力を数十mTorrに設定する。この条件によれば、約100Å/minの成長速度でTiSi<sub>x</sub>が成長するので、その状態を所定時間保持することにより、図9(C)に示すように、S/D領域層1 5 a, 1 5 bの上面とコンタクトホール1 7 a, 1 7 bの内周面と層間絶縁膜1 6の上面に沿って、TiSi<sub>x</sub>膜5 1を100Åの厚さに形成する。この場合、TiSi<sub>x</sub>膜5 1の中には数ppmの窒素が含まれる。

【0057】なお、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の他にSiH<sub>4</sub>、Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>等のポリシランガスを用いてもよい。次に、配線のバリアメタルとしてTiNを成長する工程に移る。半導体基板1 1を400～500°Cに加熱するとともに、TiCl<sub>4</sub>を10sccm、MHを10sccmの流量でチャンバ1内に導入する。このときの、チャンバ1内の圧力を100mTorrとする。なお、キャリア及び窒素源としてNH<sub>3</sub>を100sccm入れてもよい。

【0058】この条件によれば、図10(A)に示すように、比抵抗100μΩ·cm以下のTiN膜5 2が、S/D領域層1 5 a, 1 5 bの上と、コンタクトホール1 7 a, 1 7 bの内周面と、層間絶縁膜1 6の上に形成される。そのTiN膜5 2の中に残留する塩素濃度は、還元剤としてNH<sub>3</sub>を使用する場合に比べて1/40にまで下がった。塩素の密度が高くなると、水洗の際に塩素が水に溶け込んで、そのバリアメタルの上に積層されるAl膜の腐食原因となるが、本実施例のように塩素濃度が大幅に低下すると腐食の可能性が殆どなくなる。

【0059】このようなバリアメタルを積層した後に、CVD装置から半導体基板1 1を取り出し、ついで、図10(B)に示すように、スパッタ法によりAl膜5 3を5

000 Å程度の厚さに積層する。そして、フォトリソグラフィー技術により、Al膜53からコンタクトメタル51までの層をバターニングして、S/D電極54、55を形成する。この後に、CVD法により層間絶縁膜21を積層する。ついで、図10(C)に示すように、TiN/Alよりなる上側配線24a、24bを形成することになるが、その詳細は第1実施例で既に説明したので省略する。

【0060】なお、還元ガスとしてはMHの他のヒドラジンアルキル化合物であってもよいし、N<sub>2</sub>Hであってもよい。以上のような工程によれば、S/D領域層15a、15bの表面の自然酸化膜50を除去する工程からバリアメタルとなるTiN膜52の形成工程までは同一のCVD装置のチャンバ1内で真空状態を破らずに行われているので、自然酸化膜が再成長することもなく、スループットが向上する。また、ヒドラジン又はヒドラジンアルキル化合物を用いて、自然酸化膜の除去した後からコンタクトメタルの形成までの一連の工程を600°C以下の低温で処理しているので、層間に生じる熱歪が低減する。

【0061】なお、バリアメタルとなるTiNのうちTiが60%以上の場合は、S/D領域層15a、15bのシリコン面とTiN膜52の界面にはTiリッチなTiNが形成されるので、コンタクトメタルを形成せずに、450°C以上の温度、例えば600°Cでアニールを10秒間行うと、その界面にはTiSi<sub>x</sub>層が形成される。これにより、コンタクトメタルを形成するためにポリシランを流す必要がなくなる。

【0062】また、反応ガスとして、第1実施例に示すようなソースガスと還元ガスを用いても良い。本実施例における、成膜速度、比抵抗、塩素濃度、カバレッジに関しては、第1実施例と同様な結果が得られ、半導体装置の配線のバリアメタル材料として最適である。

【0063】(e) 本発明の第5実施例の説明  
第4実施例では、1つの反応チャンバ内で自然酸化膜除去からバリアメタル形成が行われているが、自然酸化膜除去と、メタル成長とを別々のチャンバ内で行ってもよく、その装置の一例を図11に示す。その装置は、2つの反応チャンバ61、62を有し、反応チャンバ61、62の間には半導体基板を減圧雰囲気中で搬送する真空搬送室63が設けられている。また、真空搬送室63には、半導体基板を出し入れするためのロードチャンバ64とアンロードチャンバ65が接続され、それらには半導体基板を収納するカセットステーション66、67が接続されている。

【0064】なお、反応チャンバ61、62と真空搬送室63の間、真空搬送室63とロードチャンバ64の間、真空搬送室63とアンロードチャンバ65の間、ロードチャンバ64と第1のカセットステーション66の間、およびアンロードチャンバ65と第2のカセットス

テーション67の間のそれには、ゲートバルブ67～73が取り付けられている。これらのゲートバルブ67～73は、半導体基板の移動に際して開閉することになり、以下の説明ではその開閉については省略している。

【0065】次に、前記した装置を使用して自然酸化膜の除去からバリアメタルを形成する工程までを説明する。なお、本実施例では、ガスの種類、成長温度等の成長条件や成長膜厚については、第4実施例と同じとし、半導体基板の上の積層構造の変化は図9、図10に示すようになる。まず、図示しない搬送システムによって第1のカセットステーション66から取り出された半導体基板11は、ロードチャンバ64に搬送され、ここで減圧された雰囲気に置かれた後に、真空搬送室63を介して第1の反応チャンバ61内に取付けられる。真空搬送室63及び反応チャンバ61は、減圧状態となっている。

【0066】そして、第1の反応チャンバ61内では、ヒドラジン又はヒドラジンアルキル化合物を導入し、内部圧力を100mTorrとした状態で、基板温度を400°C～700°Cにする。この状態を所定時間保持すると、図9(A)に示すようなS/D領域層15a、15bの表面に形成された自然酸化膜(SiO<sub>x</sub>)50が除去される。

【0067】次に、図示しない搬送システムにより半導体基板11を第1の反応チャンバ61から取り出してから、その半導体基板11を真空搬送室63を通して第2の反応チャンバ62内に移す。その反応チャンバ62内では、第4実施例と同様に、TiCl<sub>4</sub>とMHとSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub>を導入し、基板温度を400～600°Cとする。これにより、コンタクトホール17a、17bの内周面とS/D領域層15a、15bの表面と層間絶縁膜16の上面に沿って、図9(C)に示すように、コンタクトメタルとしてTiSi<sub>x</sub>膜51を形成する。

【0068】次に、第2の反応チャンバ62内に導入するガスを変え、TiCl<sub>4</sub>とMHを導入して、半導体基板11を400°C～500°Cに加熱し、これにより図10(A)に示すように、バリアメタルとしてTiN膜52を成長する。この後に、図示しない搬送システムにより半導体基板11を、第2の反応チャンバ62から真空搬送室63に移し、ついで、真空搬送室63から減圧状態のアンロードチャンバ65へ移送する。さらに、アンロードチャンバ65と真空搬送室63の間のゲートバルブ73を閉めた後に、アンロードチャンバ65内を常圧にし、ついで半導体基板11を第2のカセットステーション67の中に収納する。

【0069】その後に、第4実施例と同様にして、図10(B)に示すように、スパッタ法によりAl膜53をバリアメタル膜52の上に積層してから、リソグラフィー技術によりAl膜53からコンタクトメタル膜51までをバターニングして図10(C)に示すようなS/D電極5

4, 5 5を形成する。なお、この実施例においても、コンタクトメタルを形成するために $Si_2H_6$ を導入せずに、TiN膜5 2のTiの含有量を60%以上とし、450°C以上の温度でアニールすれば、S/D領域層1 5 a, 1 5 bのシリコン面とTiN膜5 2との間にTiSiが形成されることになる。

【0070】この実施例で使用するソースガスと還元ガスは、第1実施例と同じものでもよく、成膜速度、比抵抗、塩素濃度、カバレッジに関しては、第1実施例と同様な結果が得られり。

【0071】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、シリコン層に接する配線電極を構成する場合に、高融点金属バリアメタルの下に高融点金属シリサイド膜を設けるようしているので、バリアメタルとシリコン層のコンタクトを良くできる。また、本発明によれば、バリアメタルとなる高融点金属窒化物を成長する場合に、還元及び窒化ガスとして $NH_3$ のみではなく、アルキルアジド化合物、アルキルアミノ化合物、ヒドラジン、ヒドラジンアルキル化合物を含むガスを使用している。これによれば、アルミニウムの配線を形成する場合に、メルトやヒロックを生じさせないような低い温度で高融点金属窒化物を成長できる。また、高融点金属窒化物を生成する際に、常温で固体となるような生成物が反応によって生じることはなく、チャンバ内壁にパーティクルの原因となる生成物の堆積を抑制できる。さらに、還元ガスとして $NH_3$ を用いる場合に比べて高融点金属窒化物膜中の塩素含有量が少なくなり、その上に配線電極用に積層されるアルミニウム膜の腐食を抑制でき、 $TiCl_4$ をTiソースとして用いた場合に、そのカバレッジを良くでき、その比抵抗を小さくできる。

【0072】また、別の本発明によれば、減圧雰囲気中で、シリコン層の表面にヒドラジン又はヒドラジンアルキル化合物を供給して自然酸化膜を除去するようしているので、CVD膜の形成が連続して形成でき、自然酸化膜の再成長を防止できる。さらに、その自然酸化膜除去と、コンタクトメタルとなる高融点金属シリサイド膜の成長用と、バリアメタルとなる高融点金属窒化物膜の成長とを真空状態を破らずに成長するようしているので、スループットを向上できる。

【0073】さらに、シリコン層の表面に高融点金属シリサイドを形成する方法として、その上に形成される高融点金属窒化物膜の中の高融点金属の含有量を60%以上にし、その後の熱処理により高融点金属窒化物膜とシリコン層との間に高融点金属シリサイドを成長するようしているので、高融点金属シリサイドを成長する際にポリサイドの導入を不要としてスループットを向上できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1、第4の実施例に係るTiN膜の形

成に用いられるCVD装置の構成図である。

【図2】本発明の第1の実施例の半導体装置の製造方法について説明する断面図（その1）である。

【図3】本発明の第1の実施例の半導体装置の製造方法について説明する断面図（その2）である。

【図4】本発明の第1の実施例に係るTiN膜の成長速度と従来方法によるTiN膜の成長速度を示す特性図である。

【図5】本発明の第1の実施例に係るTiN膜の比抵抗と従来方法によるTiN膜の比抵抗を示す特性図である。

【図6】本発明の第1実施例に係るTiN膜のCl濃度と従来方法によるTiN膜のCl濃度を示す特性図である。

【図7】本発明の第2の実施例に係るTiN膜の形成に用いられるCVD装置の構成図である。

【図8】本発明の第3の実施例に係るTiN膜の形成に用いられるCVD装置の構成図である。

【図9】本発明の第4、第5の実施例の半導体装置の製造方法について説明する断面図（その1）である。

【図10】本発明の第4、第5の実施例の半導体装置の製造方法について説明する断面図（その2）である。

【図11】本発明の第5の実施例に係る自然酸化膜の除去からバリアメタル膜形成までの工程に用いられる装置の構成図である。

【符号の説明】

1	チャンバ
2	載置台
3、4	ガス導入口
5	排気口
11	シリコン基板（半導体基板）
12	フィールド絶縁膜
13	ゲート絶縁膜
14	ゲート電極
15 a、15 b	S/D領域層
16	層間絶縁膜
17 a、17 b	コンタクトメタル
18	TiN膜（高融点金属窒化物）
19	Al膜
20 a、20 b	S/D電極
21	層間絶縁膜
21 a、21 b	ピアホール
22	TiN膜（高融点金属窒化膜）
23	Al膜
24 a、24 b	配線層
31	反応室
32	載置台
33、34	ガス導入口
35	排気口
36	プラズマ室
37	イオントラップ
38 a、38 b	電極

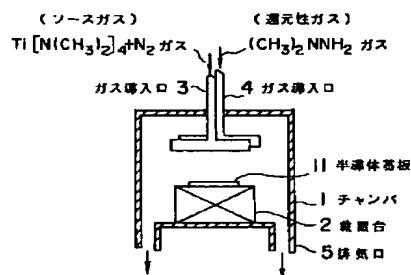
3 9 交流電源  
 4 1 チャンバ  
 4 2 載置台  
 4 3、4 4 ガス導入口  
 4 5 排気口  
 4 6 水銀ランプ  
 4 7 透明窓  
 5 0 自然酸化膜  
 5 1 TiSix 膜 (コンタクトメタル)

\* 5 2 TiN 膜 (バリアメタル)  
 5 3 Al 膜  
 5 4、5 5 S/D 電極  
 6 1、6 2 反応チャンバ  
 6 3 真空搬送室  
 6 4 ロードチャンバ  
 6 5 アンロードチャンバ  
 6 6、6 7 カセットステーション

\*

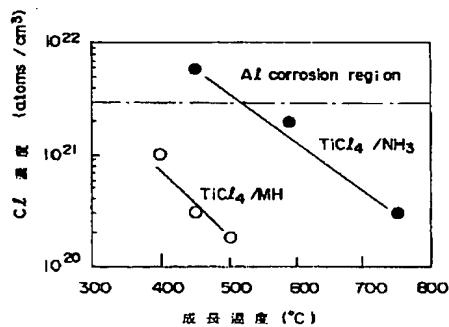
【図1】

本発明の第1、第4の実施例に係るTiN膜の形成に用いられるCVD装置の構成図



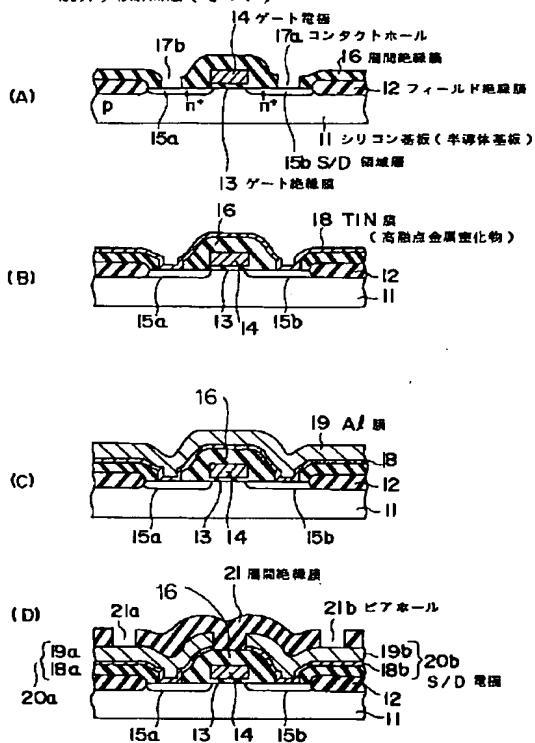
【図6】

本発明の第1実施例に係るTiN膜のCz濃度と従来方法によるTiN膜のCz濃度を示す特性図



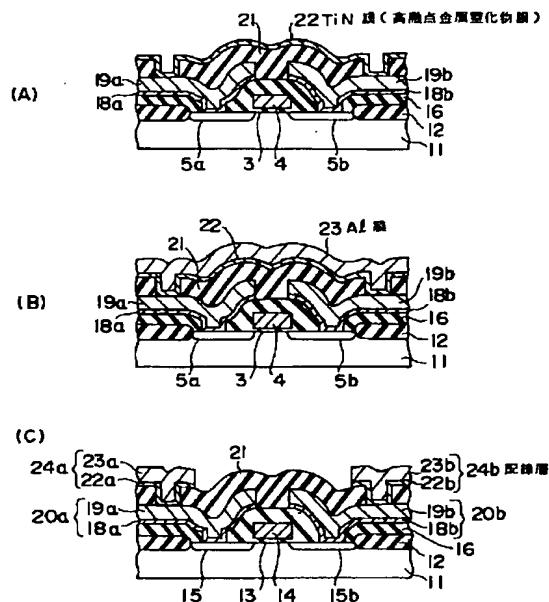
【図2】

本発明の第1の実施例の半導体装置の製造方法について説明する断面図 (その1)



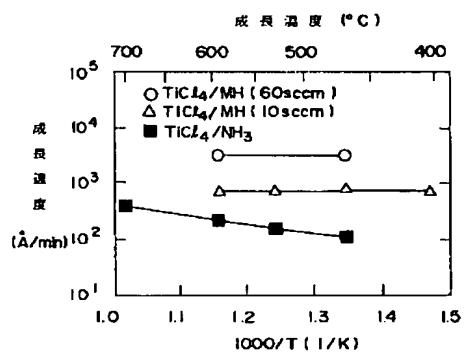
【図3】

本発明の第1の実施例の半導体装置の製造方法について説明する断面図(その2)



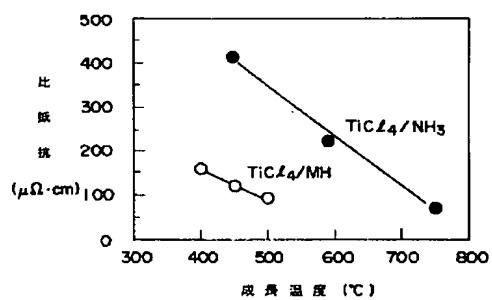
【図4】

本発明の第1の実施例に係るTiN膜の成長速度と従来方法によるTiN膜の成長速度を示す特性図



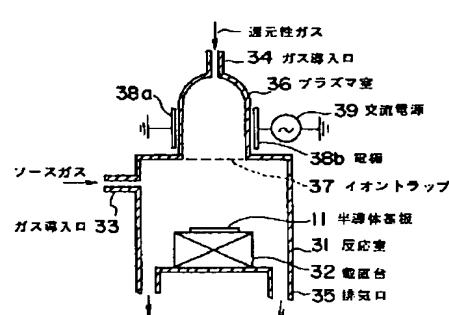
【図5】

本発明の第1の実施例に係るTiN膜の比抵抗と従来方法によるTiN膜の比抵抗を示す特性図



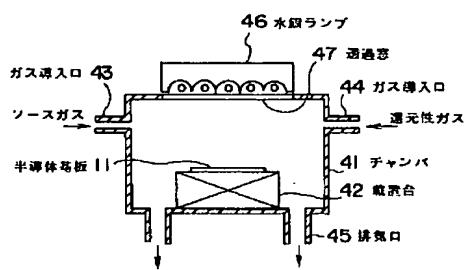
【図7】

本発明の第2の実施例に係るTiN膜の形成に用いられるCVD装置の構成図



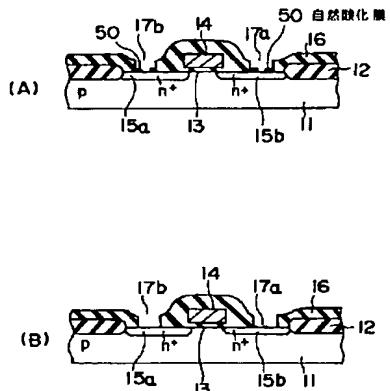
【図8】

本発明の第3の実施例に係るTIN膜の形成に用いられるCVD装置の構成図



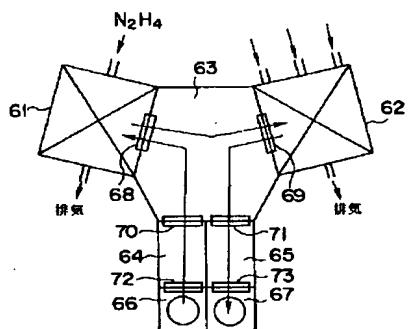
【図9】

本発明の第4、第5の実施例の半導体装置の製造方法について説明する断面図(その1)



【図11】

本発明の第5の実施例に係る自然酸化膜の除去からパリアメタル膜形成までの工程に用いられる装置の構成図



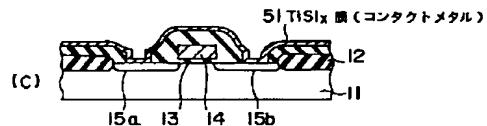
61,62: 反応チャンバ

63: 真空搬送室

64: ロードチャンバ

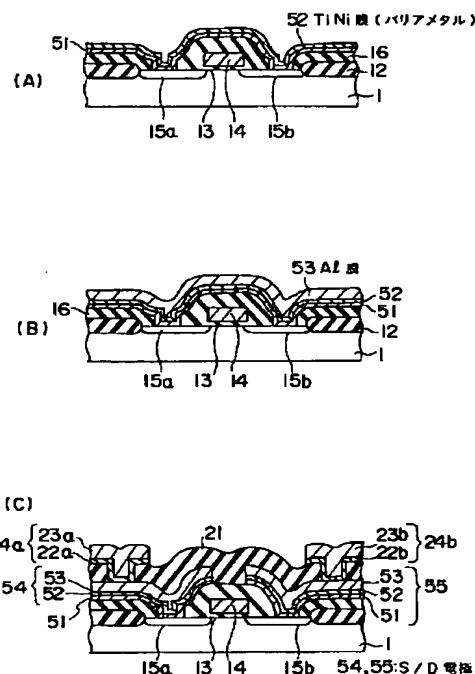
65: アンロードチャンバ

66,67: カセットステーション



【図10】

本発明の第4、第5の実施例の半導体装置の  
製造方法について説明する断面図（その2）



フロントページの続き

(72)発明者 陣内 新平  
東京都新宿区西新宿2丁目3番1号 東京  
エレクトロン株式会社内

(72)発明者 村上 誠志  
東京都新宿区西新宿2丁目3番1号 東京  
エレクトロン株式会社内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第7部門第2区分  
 【発行日】平成13年3月16日(2001.3.16)

【公開番号】特開平6-61229  
 【公開日】平成6年3月4日(1994.3.4)  
 【年通号数】公開特許公報6-613  
 【出願番号】特願平5-133618  
 【国際特許分類第7版】

H01L 21/3205  
 21/205

【F1】  
 H01L 21/88 R  
 21/205

## 【手続補正書】

【提出日】平成11年11月11日(1999.11.11)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0011

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0011】または、前記還元ガス及び窒素源は、アンモニアを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法により達成する。または、前記高融点金属窒化物膜中の高融点金属の含有量は60%以上であることを特徴とする半導体装置の製造方法により達成する。または、高融点金属が60%以上含まれる高融点金属窒化物膜を、化学気相成長法によりシリコン層の上面に成長する工程と、前記高融点金属窒化物膜を450°C以上の温度に置くことにより、前記高融点金属窒化物膜と前記シリコン層の間に高融点金属シリサイド層を形成する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法により達成する。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0035

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0035】但し、シクロペンタジエニル化物であるCp<sub>2</sub>Ti(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Cp<sub>2</sub>Ti等は、通常、常温で固体であるので、温度約200°Cで昇華し、ガス化して用いる。なお、これらの化学式のうち、iはイソ、tはターシャルを示している。また、Cpはシクロペンタジエニル基を表し、C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>を略したものである。更に、還元ガスとしては、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HNNH<sub>2</sub>の他に、CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N、CH<sub>3</sub>NHNH<sub>2</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHNH<sub>2</sub>等のアルキルアミノ化合物であってもよい。その他に、ヒドラジンN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>を含むガス或いはヒドラジンのアルキル

化合物を含むガスを用いてもよい。ヒドラジンアルキル化合物は、上記したような(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HNNH<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>等がある。さらに、アルキルアジド化合物でも可能であり、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sub>3</sub>や(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N<sub>3</sub>等であってもよい。なお、これらの還元ガスは窒化源としても作用する。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0070

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0070】この実施例で使用するソースガスと還元ガスは、第1実施例と同じものでもよく、成膜速度、比抵抗、塩素濃度、カバレッジに関しては、第1実施例と同様な結果が得られる。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0071

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

## 【0071】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、シリコン層に接する配線電極を構成する場合に、高融点金属バリアメタルの下に高融点金属シリサイド膜を設けるようしているので、バリアメタルとシリコン層のコントクトを良くできる。また、本発明によれば、バリアメタルとなる高融点金属窒化物を成長する場合に、還元及び窒化ガスとしてNH<sub>3</sub>のみではなく、アルキルアジド化合物、アルキルアミノ化合物、ヒドラジン、ヒドラジンアルキル化合物を含むガスを使用している。これによれば、アルミニウムの配線を形成する場合に、メルトやヒロックを生じさせないような低い温度で高融点金属窒化物を成長できる。また、高融点金属窒化物を生成する際に、常温で固体となるような生成物が反応によって生じることはなく、チャンバ内壁にパーティクルの原因とな

る生成物の堆積を抑制できる。さらに、還元ガスとして  $NH_3$  を用いる場合に比べて高融点金属窒化物膜中の塩素含有量が少なくなり、その上に配線電極用に積層される

アルミニウム膜の腐食を抑制でき、 $TiCl_4$  を Ti ソースとして用いた場合に、そのカバレッジを良くでき、その比抵抗を小さくできる。